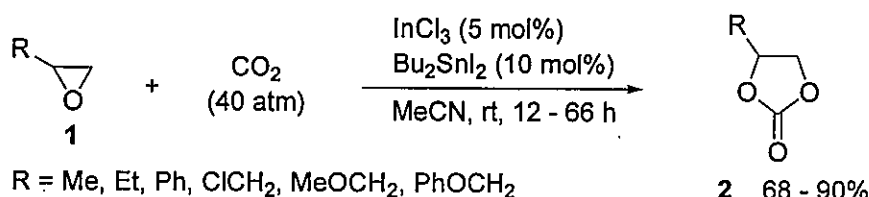


(概要書) エネルギーを必要としない二酸化炭素の固定化法の開発  
芝田育也

環状カーボネート類はポリカーボネート原料やリチウムイオン電池電解液としてきわめて有用な原料であり、その効率的な合成法を開発することは重要な課題である。我々はインジウムと他元素の組み合わせによる反応剤及び触媒開発を研究してきた<sup>1)</sup>。本研究では、インジウム由来の新たな活性種の発生と、それによるエポキシドの活性化について検討した。その結果、エポキシドと二酸化炭素の付加環化反応による環状カーボネート類の触媒的な合成が可能となった。

### 1. スズハライドを添加剤とする環状カーボネート合成

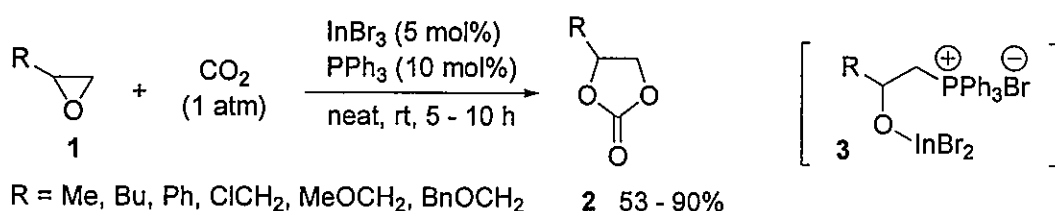
エポキシド **1** と二酸化炭素との反応において、 $\text{InCl}_3$  あるいは  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  単独では触媒として機能しない。しかし両者を組み合わせると、各種エポキシド **1** と二酸化炭素 (40 気圧) の付加環化反応が室温で効率よく進行し、対応する環状カーボネート **2** が高収率で得られた。



求電子種を用いずに、等量の  $\text{Bu}_2\text{SnI}_2$  によるエポキシドの開環を検討した結果、 $\text{InCl}_3$  の存在が必須であることが判明した。両者の組み合わせがこの反応の鍵になると考えられる。

### 2. トリフェニルホスフィン添加剤とする環状カーボネート合成

インジウムハライド触媒への添加剤として  $\text{PPh}_3$  を用いると、二酸化炭素との反応は大きく加速され、上記の加圧条件下、プロピレンオキシドの付加がわずか一時間で完結した。さらに本触媒系は常圧二酸化炭素雰囲気下での反応が可能であり、種々のエポキシド **1** から、対応する環状カーボネート類 **2** が高収率で得られた。 $\text{InBr}_3$  と  $\text{PPh}_3$  との組み合わせによりエポキシドが開環し、生成した **3** が活性種となることが分かった。



1) (a) K. Inoue, A. Sawada, I. Shibata, A. Baba, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4661 (2001).

(b) A. Baba, I. Shibata *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Dichloroindium Hydride* Leo A. Paquette Eds, John Wiley & Sons, 2008.